

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **024848**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2016.10.31**

(21) Номер заявки  
**201500221**

(22) Дата подачи заявки  
**2013.08.07**

(51) Int. Cl. **B01J 23/40** (2006.01)  
**B01J 21/02** (2006.01)  
**B01J 21/06** (2006.01)  
**B01J 21/10** (2006.01)  
**B01J 23/10** (2006.01)  
**B01J 23/42** (2006.01)  
**B01J 23/44** (2006.01)  
**B01J 23/46** (2006.01)  
**C01B 3/34** (2006.01)  
**C01B 3/38** (2006.01)

---

(54) **КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ОКСИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА**

---

(31) **2013131817**

(32) **2013.07.10**

(33) **RU**

(43) **2015.05.29**

(86) **PCT/RU2013/000684**

(87) **WO 2015/005819 2015.01.15**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ  
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ГАЗОХИМ  
ТЕХНО" (RU)**

(72) Изобретатель:  
**Долинский Сергей Эрикович, Усачев  
Николай Яковлевич, Плешаков  
Андрей Михайлович (RU)**

(74) Представитель:  
**Слезка Д.В. (RU)**

(56) **US-A-5130114  
US-A1-0120258857  
RU-C1-2362739  
RU-C1-2248932**

---

(57) Катализатор может быть использован для получения водорода или синтез-газа для химического производства в процессах парциального окисления, парового реформинга и автотермического реформинга углеводородного сырья. Катализатор окислительной конверсии углеводородных газов с получением оксида углерода и водорода содержит металлы платиновой группы и оксидную композицию и отличается тем, что металлы платиновой группы включают Pt, Pd и Rh, а оксидную композицию получают из смеси золя гидроксидов Al, Si и Zr с частицами оксидов Ni, Mg и/или Ce размером 5-30 нм, полученными методом спрей-пиролиза раствора солей Ni, Mg и/или Ce.

---

**B1**

**024848**

**024848**

**B1**

Изобретение относится к катализаторам, используемым для окислительной конверсии углеводородных газов в процессах их парциального окисления, парового реформинга и автотермического реформинга с целью получения водорода или синтез-газа для химического производства.

В качестве катализаторов окислительной конверсии углеводородов с образованием в основном CO и H<sub>2</sub> используют металлы VIII группы периодической системы элементов, нанесённые на пористые носители, обычно тугоплавкие оксиды. Реакции окисления углеводородов свободным кислородом в процессах парциального окисления и автотермического реформинга имеют значительный экзотермический эффект, что может приводить к локальным перегревам катализатора и снижению его активности, поэтому пористые носители, в свою очередь, могут быть армированы теплопроводящими структурными элементами для увеличения теплопроводности катализатора и увеличения срока его службы. В качестве теплопроводящих структур используют вспененные металлы, металлическую фольгу, металлическую сетку (RU2204434, RU2248932, RU2292237, RU2320408).

Активность катализатора и образование на его поверхности дезактивирующих углеродных отложений определяется природой и дисперсией активных компонентов, особенностями их активации и стабилизации при взаимодействии с компонентами носителя и стабильностью структуры в условиях превращения сырья. При этом пористость носителя и его адгезия к теплопроводящим элементам катализатора должны быть достаточными для обеспечения прочности катализатора, необходимой для его промышленного использования.

Очевидно, что при прочих равных условиях преимущество имеют каталитические системы с высокой дисперсностью активных компонентов, стабилизированных на поверхности носителя и имеющих низкую скорость коалесценции активных частиц. С другой стороны, необходима стабильность носителя, обеспечивающего достаточную пористость и прочность катализатора в процессе его эксплуатации.

Задачу получения активного и стабильного катализатора окислительной конверсии углеводородов с получением оксида углерода и водорода решают, комбинируя активные компоненты, состав носителя, способ получения оксидной композиции, добываясь высокой дисперсии активных частиц в термостабильной оксидной матрице.

Известные способы получения катализаторов металл/носитель обычно позволяют получить наноразмерные активные частицы, различным образом распределённые в носителе.

Способы получения катализаторов, связанные с использованием растворов активных компонентов (различные варианты пропитки), позволяют получить кластеры активных компонентов размером от нескольких нанометров до 150 нм, причём испарение растворителя при сушке носителя приводят к нерегулярному распределению предшественника активного компонента на частицах носителя, образованию относительно крупных частиц активных компонентов. При использовании золь-гель процесса для синтеза смеси оксидов получают более однородное распределение наноразмерных частиц.

Катализатор по патенту US5130114 (прототип) для парового реформинга углеводородов включает носитель - оксид циркония, основной активный компонент - Rh и/или Ru и сокатализатор - хотя бы один элемент из группы Ni, Cr, Mg, Ca, Y и другие PЗЭ.

Высокую активность катализатора и медленное закоксование связывают со свойствами оксида циркония в качестве носителя. При этом в описании допускается использование оксида циркония в смеси или в композиции с другими носителями - SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, цеолитом. Пористый носитель может быть нанесён на металлическую подложку.

Носитель может быть частично стабилизирован оксидами CeO<sub>2</sub>, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и получен в виде смеси оксидов циркония и стабилизирующих элементов любым известным способом. В описании изобретения осаждённые частицы гидроксидов композиций носителя и сокатализатора имеют размер 0,03 мкм. Осадок сушат, прокаливают, на прокалённый и, возможно, сформованный носитель активные компоненты - металлы платиновой группы наносят из растворов или коллоидных дисперсий их соединений пропиткой, катализатор прокаливают при 500-850°C в потоке воздуха или азота и подвергают восстановительной обработке. Катализатор используют для парового реформинга углеводородов при температуре 300-950°C, давлении до 50 ати, соотношении водяной пар/углерод = 3-12 моль/моль, объёмной скорости подачи сырья (ОСПС) 1000-40000 ч<sup>-1</sup>. Приведены результаты испытания катализатора в паровом реформинге н-бутана при 450°C, соотношении H<sub>2</sub>O/н-бутан=12, факторе времени контакта 622,76 г катализатора мин/моль н-бутана). Конверсия бутана достигает 71-75 %, Катализатор имеет улучшенную активность и стабильность.

Однородность распределения активных частиц катализатора на носителе достигается различными методами. Например, в способе получения катализатора по патенту US6103660 добиваются медленного однородного осаждения частиц предшественника активного компонента на частицах носителя: раствор предшественника активного компонента вводят в суспензию частиц носителя капиллярной инъекцией, при постоянном перемешивании. В качестве носителя используют  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или смесь  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, стабилизированного лантаном, и смешанного оксида Ce/Zr, на которых осаждены ацетаты Ce, Zr, Ba.

Катализатор разложения углеводородов по патенту EP1759764 включает частицы активного металла (благородные металлы, а также Cr, Mn, Ti, Cu, Co, V и др., 0,025-10 мас.%, на катализатор) размером 0,5-50 нм, нанесённые на частицы прокалённого носителя размером 0,05-0,4 мкм любым известным спо-

собом (осаждение, пропитка, равновесная адсорбция и др.). Носитель содержит основные компоненты- Mg, Al, Ni (0,1-40% м. на катализатор), Si (0,001-20 мас.%, на катализатор) в виде смешанных оксидов. Носитель получают термическим разложением смеси гидроксидов, образующихся в щелочной среде из водорастворимых солей и оксидов (Si- из силиката натрия). Частицы никеля в катализаторе могут иметь размер 1-20 нм.

Описанный катализатор отличается низкой скоростью накопления углерода даже при соотношении паров воды и углеводородов в сырье 1-6 моль/моль, достаточно высокой прочностью, позволяющей не разрушаться при закоксовании, стабильностью, пониженным образованием аммиака из примесей азота в сырье. При конверсии пропана на шариковом катализаторе при температуре 700°C, давлении 0,5 МПа, ОСПС 50000 ч<sup>-1</sup> (время контакта 0,072 с), соотношении H<sub>2</sub>O/C=3 конверсия пропана в СО и СО<sub>2</sub> составляла около 82%.

В патентной заявке US20120258857 описан способ получения катализатора автотермического реформинга, представляющего собой частицы смешанных оксидов магния, никеля и алюминия размером 40-300 нм, включающий синтез методом золь-геля предшественника слоистых гидроксидов Mg, Ni и Al из растворов солей соответствующих металлов, его высушивание, хотя бы частичное разложение при температуре 500-600°C и восстановление в среде H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> при температуре 450-700°C с получением наноразмерных частиц. Катализатор отличается низкой скоростью закоксования, высокой активностью.

Техническая задача - создание активного, стабильного и прочного катализатора окислительного реформинга углеводородных газов с получением оксида углерода и водорода решается при получении предлагаемой композиции активных частиц и носителя. При этом для получения наноразмерной дисперсии частиц катализатора используют частицы оксидов металлов, полученных методом спрей-пиролиза соответствующих солей.

Катализатор окислительной конверсии углеводородных газов с получением оксида углерода и водорода, содержащий металлы платиновой группы и оксидную композицию, отличается тем, что металлы платиновой группы включают Pt, Pd и Rh, а оксидную композицию получают из смеси золь гидроксидов Al, Si и Zr с частицами оксидов Ni, Mg и/или Ce размером 5-30 нм, полученными методом спрей-пиролиза раствора солей Ni, Mg и/или Ce.

Предпочтительный состав катализатора, в мольных % от суммы перечисленных ниже элементов, следующий: Pd, Pt, Rh 0,5-2, Al 20-60, Si 20-45, Zr 2-10, Ni 5-25, Mg 3-7 и/или Ce 3-6.

Предпочтительный вариант использования катализатора - в виде пористого слоя на жаропрочной металлической сетке. Оксидную композицию катализатора на жаропрочной металлической сетке получают при термопаровой обработке нанесённой на эту сетку смеси геля гидроксидов Al, Si и Zr с наноразмерными частицами оксидов Ni, Mg и/или Ce.

Приготовление катализаторов включает следующие стадии.

1. Готовят золь смешанного оксигидрозоля алюминия-циркония из водного оксигидрогеля алюминия и нитрата циркония.
2. Получают водный золь ортокремниевой кислоты гидролизом тетраалкилортосиликата.
3. Получают смесь оксидов Ni, Mg и/или Ce методом спрей- пиролиза.
4. Получают гомогенную смесь золь гидроксидов Al, Si и Zr с частицами оксидов заданного состава.
5. Формируют пористое оксидное покрытие на металлопористом носителе: наносят гомогенную смесь на металлопористый носитель, сушат её, подвергают термопаровой обработке.
6. На пористое оксидное покрытие металлопористого носителя наносят хотя бы один металл платиновой группы из ряда Pd, Pt, Rh.

Ниже приведены примеры приготовления катализаторов в соответствии с предполагаемым изобретением и их использования для окислительной конверсии углеводородных газов.

Пример 1. Приготовление образцов катализатора.

Для получения смешанного оксигидрозоля алюминия-циркония водный гель оксигидроксида алюминия псевдобёмитного типа, производимый в промышленном масштабе по нитратно-аммиачной технологии (ОСТ 010701-401022-81), пептизируют кислым вследствие реакции гидролиза компонентом - дигидратом нитрата циркония. К 1000 г водной пасты оксигидроксида, что эквивалентно 250,0 г безводного оксида алюминия, в механическом смесителе прибавляют соль циркония и массу перемешивают при комнатной температуре 2-3 ч. К полученной массе при перемешивании добавляют 175,0 г карбамида и получают однородную пасту смешанного оксигидрозоля алюминия-циркония. Для получения массы требуемой вязкости в пасту при перемешивании добавляют воду.

Золь ортокремниевой кислоты получают гидролизом тетраэтилортосиликата (тетраэтоксисилана) кислым раствором поверхностно-активного вещества (ПАВ). Кислый раствор получают при добавлении 200 мг ПАВ (додецил- или лаурилсульфоната натрия) к 500 мл водного раствора азотной кислоты концентрацией 50 ммоль HNO<sub>3</sub>/л. В качестве ПАВ могут также быть использованы хлорид лаурилтриметиламмония, хлорид цетилпиридиния, номерные Твины или полиэтиленгликоли с молекулярной массой от 1000 и выше. Полученный кислый раствор, содержащий ПАВ, смешивают с тетраэтоксисиланом при соотношении объёмов (2-3):1 и получают золь ортокремниевой кислоты.

К полученному золю ортокремниевой кислоты при перемешивании добавляют водную дисперсию пептизированного циркониевой солью оксигидроксида алюминия, получая кремнеалюмоциркониевый золь. Соотношение Al, Si и Zr в катализаторе определяется количеством оксигидроксида алюминия, нитрата циркония и золя ортокремниевой кислоты, взятыми для приготовления золя оксигидроксида Al, Si и Zr.

Смесь оксидов Ni, Mg и/или Ce получают методом спрей-пиролиза раствора соответствующих солей. Синтезы порошков смешанных оксидов, в которых компоненты имеют размер в пределах 5-30 нм, детально описан в обзоре P.F. Miquel, J.L. Katz, in: W.R. Moser (Ed.), *Advanced Catalysts and Nanostructured Materials*, Academic Press, New York, 1996, p. 479.

Исходный рабочий раствор, содержащий соль никеля и другие необходимые ингредиенты, распыляют через форсунку воздухом непосредственно в пламя горелки, питаемой бытовым газом и сжатым воздухом.

Рабочий раствор получают, растворяя навески нитратов никеля, магния и/или церия и полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1000 в водном растворе, содержащем 60 об.% ацетона или пропанола-2. При этом суммарная концентрация растворённых солей составляет 10-15 мас.%, а количество полиэтиленгликоля - 50-60 г на 1 л водного раствора ацетона. Соотношение солей в рабочем растворе соответствует требуемому соотношению Ni, Mg и Ce в катализаторе.

В пламя газовой горелки с температурой 1100-1200°C распыляют рабочий раствор при его расходе 30-35 мл/мин и расходе воздуха 40 л/мин. Образующуюся при разложении солей порошкообразную смесь оксидов собирают в циклоне через фильтр с размером пор 10-20 мкм.

Размер частиц определяют по данным, полученным методом РФА на дифрактометре Дрон-3М (излучение CuK $\alpha$ , никелевый фильтр) со скоростью сканирования 1 град/мин в диапазоне углов 2 $\theta$  5-50°, при обработке спектров методом Ритвельда с использованием программы RIETAN 2000 [F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 2000, 198, 321.]. Средние размеры частиц образцов смеси оксидов вычислены по уравнению Шеррера [Дж. Андерсон. Структура металлических катализаторов. Под ред. Г.К. Борескова. М., Мир, 1978 (J.R. Anderson *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, 1975)]. Размер частиц в образцах оксидов лежит в пределах 5-30 нм.

Катализаторную массу получают, смешивая расчётные количества золя гидроксидов Al, Si и Zr, полученного с заданным соотношением компонентов, и порошка оксидов Ni, Mg и/или Ce, полученного из рабочего раствора с заданным соотношением соответствующих солей. Катализаторную массу перемешивают в течение 2-3 ч до однородного состояния.

Из катализаторной массы методом экструзии получают гранулы катализатора. Катализатор проваливают на воздухе, сушат и прокаливают на воздухе при температуре 500-600°C в течение 5 ч.

Слой катализатора на жаропрочной металлической сетке получают следующим образом. Стальную жаропрочную сетку с толщиной проволоки 0,32-0,50 мм и размером ячейки от 0,5×0,5 мм до 1,0×1,0 мм обжигают в пламени метан-воздух до приобретения сеткой тёмно-коричневого цвета. Штампом вырубают из сетки круглые заготовки, половину их прокатывают между зубчатыми вальками и получают эффективную толщину заготовок 1,2-1,5 мм. Сетчатые заготовки помещают в катализаторную массу, после извлечения сушат на воздухе в течение 12 ч. Толщина высохшего слоя катализаторной массы составляет 30-60% толщины проволоки стальной сетки. Высохшие сетки с катализаторной массой помещают в печь и нагревают до температуры 600°C при скорости повышения температуры около 100°C/ч в потоке воздуха, причём при температуре 350°C в поток воздуха подают 100% водяной пар, продолжая его подачу до достижения температуры 600°C, после чего прекращают подачу пара и оставляют печь остывать.

Следует отметить, что в рентгеновских спектрах свежеприготовленного катализатора с металлопористым металлическим носителем, прокалённого на воздухе при температуре 900°C, и катализатора после пробега в условиях высокотемпературных окислительных реакций метана с получением синтез-газа появляются полосы, характерные для муллита. При этом катализаторы обладали высокой прочностью, их было трудно сколоть с металлической сетки.

На пористое покрытие жаропрочной металлической сетки наносят хотя бы один металл платиновой группы из ряда Pd, Pt, Rh в количестве 0,5-2 мол.% от суммы металлических элементов и Si, содержащихся в катализаторе. Для пропитки используют растворы солей с концентрацией 0,5-1,5 мас.%, содержащие соединения палладия (Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>), платины (H<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]·6H<sub>2</sub>O) и родия (H<sub>3</sub>[RhCl<sub>6</sub>]). Пропитку проводят при комнатной температуре в течение суток, соединения платиновых металлов адсорбируются в порах катализаторного слоя. Катализатор сушат и прокаливают на воздухе при температуре 300°C.

Активацию гранул катализатора и катализаторных сеток с получением наноразмерных частиц платиновых металлов осуществляют непосредственно в реакторе, в потоке синтез-газа (H<sub>2</sub>/CO = 2 моль/моль) с линейной скоростью 0,5 м/мин, с подъём температуры от 25 до 120°C в течение часа.

В табл. 1 приведены расчётные составы полученных катализаторов, в мольных % на сумму указанных элементов.

Пример 2. Испытания катализаторов в процессе окислительной конверсии метана кислородом воздуха.

Поток смеси метана с воздухом ( $O_2/C = 0,50$  моль/моль) предварительно нагревают с помощью ТЭ-На, размещённого внутри реактора перед устьем снабжённой электрообогревом зоны контакта объёмом  $10 \text{ см}^3$ , заполненной набором горизонтально расположенных катализаторных сеток (объём катализаторных сеток  $10 \text{ см}^3$ , масса 8 г) или смесью с кварцевым песком  $7 \text{ см}^3$  гранул катализатора размером 2-2,8 мм, полученных из экструдатов. Условия контакта сырья с катализатором: давление около 0,1 МПа, время контакта 0,08 с, продолжительность опытов 100 ч. Температура начала реакции составляет 300-400°C, при этом в слое катализатора температура достигает 800-950°C. Результаты испытаний катализаторов в конверсии газовой смеси метан-воздух приведены в табл. 2.

Таблица 1. Состав катализаторов, приготовленных по примеру 1

| № катализатора | Содержание, мол.% |      |     |      |    |    |                 |
|----------------|-------------------|------|-----|------|----|----|-----------------|
|                | Ni                | Al   | Zr  | Si   | Mg | Ce | Me              |
| 1              | 25                | 20   | 10  | 35,5 | 3  | 6  | 0,5 (Pd)        |
| 2              | 15                | 35   | 8   | 32   | 5  | 4  | 1 (Pd)          |
| 3              | 5                 | 60   | 3   | 27   | -  | 3  | 1 (Pd)(1Pt)     |
| 4              | 8                 | 53,5 | 5   | 24   | 4  | 5  | 0,5(Rh)         |
| 5              | 14                | 25   | 9   | 45   | -  | 6  | 1 (Rh)          |
| 6              | 22                | 23   | 7   | 34   | 7  | 5  | 1,5 (Rh)0,5(Pd) |
| 7              | 25                | 42   | 5,5 | 20   | -  | 6  | 0,5 (Pt)        |
| 8              | 7                 | 51   | 2   | 29   | 5  | 5  | 1 (Pt)          |
| 9              | 5                 | 42   | 5   | 39   | 3  | 4  | 2 (Pt)          |
| 10/3           | 5                 | 60   | 3   | 27   | -  | 3  | 1 (Pd)(1Pt)     |
| 11/4           | 8                 | 53,5 | 5   | 24   | 4  | 5  | 0,5(Rh)         |
| 12/6           | 22                | 23   | 7   | 34   | 7  | 5  | 1,5 (Rh)0,5(Pd) |

Таблица 2. Конверсия метана и селективность образования CO и  $H_2$ 

| Катализатор | Конверсия метана % | Селективность образования CO, % | Селективность образования $H_2$ , % |
|-------------|--------------------|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1           | 91                 | 93                              | 89                                  |
| 2           | 96                 | 92                              | 93                                  |
| 3           | 94                 | 91                              | 92                                  |
| 4           | 92                 | 93                              | 95                                  |
| 5           | 91                 | 90                              | 87                                  |
| 6           | 91                 | 90                              | 92                                  |
| 7           | 91                 | 90                              | 91                                  |
| 8           | 93                 | 91                              | 89                                  |
| 9           | 92                 | 93                              | 90                                  |
| 10/3        | 97                 | 91                              | 92                                  |
| 11/4        | 97                 | 94                              | 95                                  |
| 12/6        | 96                 | 91                              | 92                                  |

Таблица 3. Паровой реформинг пропана

| Катализатор | Конверсия пропана, % | Состав сухого газа, % мол. |       |      |        |
|-------------|----------------------|----------------------------|-------|------|--------|
|             |                      | $CH_4$                     | $H_2$ | CO   | $CO_2$ |
| 10/3        | 100                  | 1,1                        | 65,7  | 26,0 | 7,2    |
| 11/4        | 100                  | 1,3                        | 65,0  | 24,7 | 9,0    |
| 12/6        | 99                   | 1,5                        | 66,0  | 26,2 | 6,3    |

Полученные результаты показывают, что все катализаторы проявляют высокую активность (конверсия метана 91-97%) и селективность по водороду (87-95%) и монооксиду углерода (более 90%) при парциальном окислении метана.

Пример 3. Испытания катализаторов в паровом реформинге пропана.

Катализаторы по примерам 10/3, 11/4 и 12/6 испытывают в описанном в примере 2 лабораторном реакторе в процессе парового реформинга пропана. Условия контакта сырья с катализатором: давление около 0,15 МПа, температура 650°C, время контакта 0,08 с, продолжительность опытов 72 ч, соотноше-

ние  $H_2O/C=3$  моль/моль. Состав продукта определяли хроматографически. Результаты испытаний приведены в табл. 3. Катализаторы показывают высокую активность в паровой конверсии пропана при незначительном образовании метана.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор окислительной конверсии углеводородных газов для получения оксида углерода и водорода, содержащий металлы платиновой группы и оксидную композицию, отличающийся тем, что металлы платиновой группы включают Pt, Pd и Rh, а оксидная композиция получена из смеси золя гидроксидов Al, Si и Zr с частицами оксидов Ni, Mg и/или Ce размером 5-30 нм, полученными методом спрей-пиролиза раствора солей Ni, Mg и/или Ce.

2. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что содержит (мол.% на сумму перечисленных ниже элементов) Pd, Pt, Rh 0,5-2, Al 20-60, Si 20-45, Zr 2-10, Ni 5-25, Mg 3-7 и/или Ce 3-6.

3. Катализатор по п.1, отличающийся тем, что оксидная композиция получена в виде пористого покрытия на жаропрочной металлической сетке при термопаровой обработке нанесённой на эту сетку смеси золя гидроксидов с частицами оксидов.

